ROK XI

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Nr 11 bis

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, CZERWIEC 1936 ROKU

PODSTAWY PRZEMYSŁU BARWNIKARSKIEGO

Na posiedzeniu Sekcji Przemysłowej Pol. Tow. Chemicznego w dniu 26 marca r. b. Dr. Hans Eduard Fierz — David wygłosił odczyt „Über die Grundlagen der Farbenchemie". Streszczenie tego odczytu podajemy poniżej.

Nowoczesny przemysł wytwarzania barwników opiera się na dwóch podstawach, bez których trudno sobie wyobrazić obecny jego rozwój. Pierwsza podstawa — materjalna — to wytwory przemysłu smołowo-węglowego, druga — naukowa — to teorja budowy benzolu podana przez Kekulégo.

Z szeregu danych rozwojowych, objętych obszerną literaturą, przypominamy tylko najważniejsze: wyodrębnienie w początkach 19 stulecia, ze smoły pogazowej, benzolu i naftalinu oraz otrzymanie aminów benzolowych; zaobserwowanie powstawania czerni anilinowej przez Rungego w r. 1840; przypadkowe odkrycie moveiny przez M. H. Perkina w r. 1856, przez Verguin'a zaś fuksyny, wreszcie odkrycie błękitu anilinowego. Metody wytwarzania tych wszystkich barwników miały jednak charakter czysto empiryczny, chemicy nie zdawali sobie sprawy z przebiegu reakcji, dopiero zastosowane przez A. W. Hoffmana badania naukowe nad aminami benzolowemi i ustalenie ich budowy pozwoliło wysunąć formuły chemiczne dla niektórych barwników; podkreślić należy sprecyzowanie przez Rosenstiehl'a składu rozaniliny — co wzbudziło wówczas prawdziwą sensację. Dopiero jednak gdy Kekulé scharakteryzował benzol, jako związek cykliczny, stwierdzając jednocześnie jakich odmian izomerycznych oczekiwać należy przy kolejnem zastępowaniu atomów wodoru — stało się możliwem otrzymywanie, drogą syntezy, barwników o określonym składzie chemicznym.

Równolegle z postępem chemji organicznej odbywał się rozwój koksownictwa. Należy jednak stwierdzić, że dopiero w ostatniem dwudziestoleciu nastąpiło ostateczne zmodernizowanie procesów koksowniczych. Jeszcze w początkach bieżącego stulecia w Anglji, w Stanach zaś Zjednoczonych nawet w r. 1920, można było zobaczyć piece koksownicze pierwotnego typu (ulowego), wypuszczające w powietrze cenne surowce chemiczne. Obecnie destylacja węgla odbywa się już we wszystkich krajach w retortach zamkniętych lub piecach, pozwalających na utylizację produktów ubocznych. Węgiel, traktowany poprzednio jedynie jako paliwo, staje się w coraz znaczniejszym stopniu materjałem wyjściowym dla chemiczno-organicznych procesów technologicznych. Ze smoły węglowej wyodrębnia się z biegiem czasu coraz więcej oddzielnych produktów przez destylację i oczyszczenie. Gdy początkowo spożytkowywano wyłącznie prawie benzol surowy, przerabiany na mieszaninę aniliny z tuluidyną dla otrzymania fuksyny, to niebawem rozpoczęto starannie dzielić poszczególne frakcje destylacyjne celem wyodrębnienia indywidualnych związków i izomeronów. Brak orjentacji i niepewność rezultatów w początkowym okresie wytwórczości barwników cechuje pietyzm z jakim podejmowano fabrykację fuksyny z bardzo drogiej ówcześnie aniliny — w jednej z fabryk Liońskich modlono się z udziałem kapłana o dobrą wydajność. Wreszcie zniknęły trudności w otrzymywaniu odpowiedniej dla wytwarzania fuksyny mieszaniny. otrzymuje się takową o ściśle określonej zawartości aniliny, para i orto toluidyny.

Wskutek coraz większych wymagań fabryk barwników podniósł się stopień czystości używanych technicznie węglowodorów oraz pierwszorzędowych półproduktów organicznych. Niektóre z tych związków otrzymywane są w postaci chemicznie czystej, przy stosowaniu rozdzielania izomeronów na drodze frakcjonowanej destylacji i krystalizacji.

Dobrym przykładem może służyć rozdzielanie (centryfugalne) orto i para chloro-nitrobenzolów lub analogicznych nitrotoluolów: w wirówce automatycznie pozostaje jeden związek chemicznie czysty, a drugi wypływa. Liczne węglowodory są dostarczane na rynek wprawdzie nie chemicznie czyste, ale praktycznie — w zupełnie czystej postaci. Tę grupę stanowią: benzol, toluol, naftalin, antracen, pyren, chryzen i t. d. Niektóre z nich są używane oddawna na wielką skalę, gdy naprz. pyren dopiero względnie niedawno może być dostarczany po niskiej cenie. Inne węglowodory oczekują je-

szcze możności technicznego zastosowania; do tej grupy należą: 2 — metylonaftalin, fenantren i dwufenyl, który zresztą w U. S. A. jest już stosowany na większą miarę do ogrzewania (zamiast oleju lub przegrzanej wody). Niektóre cenne pochodne karbazolu, należące do grupy naftolu A S, może będą mogły być otrzymywane z dwufenylu (D. R. P. 535670).

Obok wymienionych węglowodorów — technika rozporządza wyodrębnianemi w dużych ilościach i odpowiedniej czystości związkami, zawierającemi azot: indenem, karbazolem, pirydyną i chinoliną.

Jeszcze przed 30-tu laty zadawalano się antracenem, zawierającym 30 — 40% czystego związku. Obecnie stosuje się antracen 95%-wy, otrzymywany bez trudności przez wykrystalizowywanie surowego antracenu z pirydyny. Można zresztą stosować inne metody zamiast pirydynowej, naprz. zgodnie z wnioskiem firmy Selden Co z Pittsburga (D. R.P. 488527) można używać furfurolu, otrzymywanego łatwo z materjałów zawierających pentozę. Należy wspomnieć o nowoczesnych metodach wyodrębniania indenu, z zastosowaniem wodorotlenku potasu lub przez wymrażanie, w temp. —25°.

Równolegle do technicznych postępów przemysłu smołowego rozwijały się badania techniczno-naukowe, które zresztą skupiły się prawie wyłącznie w laboratorjach przemysłowych. Tylko w wyjątkowych wypadkach udaje się obecnie niezależnie pracującemu uczonemu dokonać odkrycia w dziedzinie chemji półproduktów i barwników. Laboratorja wyższych uczelni nie rozporządzają tak wielkiemi środkami, jakie są niezbędne dla przeprowadzania długich seryj doświadczeń. Techniczne zastosowanie nowootrzymanych produktów nie jest łatwe do zbadania na terenie pracowni politechnicznej. Ktokolwiek pragnie dokładnie orjentować się w postępach przemysłu barwników, musi stale śledzić literaturę patentową. Trzeba stwierdzić, że nawet jeżeli jakiś wynalazek dokonany zostanie w politechnice, to pierwsza wiadomość o nim zjawia się w literaturze patentowej, a nie w czasopismach naukowych. Ze względów praktycznych liczne ważne spostrzeżenia i postępy techniczne są referowane w czasopismach naukowych ze znacznem opóźnieniem, a przytem i wówczas niezawsze można z tych komunikatów zasięgnąć potrzebnych informacyj.

Różnorodność przemysłu barwników powoduje patentowanie niesłychanie wielkiej ilości metod wytwórczych, z których tylko drobna część okazuje następnie techniczną doniosłość. Trudno oczywiście zgóry przewidzieć, czy dany związek chemiczny jest interesujący pod względem przemysłowym; dopiero długotrwałe i bardzo żmudne systematyczne badania pozwalają sprawdzić wszelkie możliwe warjanty kombinacyjne i tą drogą ustalić możliwość technicznego zastosowania. Najlepszy przykład takiego stanu rzeczy dostarcza dziedzina niezliczonych możliwości kombinacyjnych naftolu A S z różnemi odpowiedniemi zasadami: ilość możliwych połączeń sięga tysięcy, lecz tylko znikomy odsetek kombinacyj znajduje istotne zastosowanie.

Niektóre przykłady wskazują drogę, którą musi kroczyć współczesny przemysłowiec, jeżeli pragnie aby nie ubiegła go konkurencja. Niezmiernie ważnem jest posiadanie dokładnego obrazu wszystkich stosowanych reakcyj chemicznych i to nietylko każdej fazy reakcji głównej, lecz również wszystkich reakcyj ubocznych.

Teorja Kékulego mówi wprawdzie, jakie izomerony mogą się wytworzyć przy danej reakcji, a doświadczenie wskazuje, jaki porządek reakcyj jest najwięcej korzystny w określonym wypadku produkcyjnym. Okazuje się jednak, że pewien produkt jednorodny można w niektórych okolicznościach otrzymywać różnemi sposobami. Tak naprz. anilinę można otrzymywać z benzolu poprzez nitro-benzol, redukowany następnie przy pomocy żelaza i małej ilości kwasu solnego, albo przy pomocy siarkowodoru, albo przy pomocy wodoru z zastosowaniem katalizatora. Decyduje o wyborze środka czynnik gospodarczy: jeżeli rozporządza się tanim wodorem, to używa się go do redukcji; jeżeli nie mamy taniego wodoru, to sięgamy do dawno znanych opiłków żelaznych lub do siarkowodoru, który naprz. przy oczyszczaniu technicznych gazów otrzymuje się po tak niskiej cenie, że wypada taniej niż inny środek redukcji. Ale anilinę można wytwarzać i innym jeszcze sposobem: w Ameryce opracowano nowe i technicznie doniosłe metody, możliwe przy posiadaniu taniego chloru. Zamiast wytwarzać nitrobenzol — można wyjść z chlorobenzolu, przerabiając go pod wysokiem ciśnieniem, z użyciem katalizatorów, z amonjakiem na anilinę, i chlorek amonu. W pewnych okolicznościach ta metoda, będąca własnością firmy Dow Co, pracuje najekonomiczniej. Nawet w tem samem przedsiębiorstwie — mogą różne metody produkcji mieć jednakową rację bytu. Antrachinon można wytwarzać przez utlenienie antracenu technicznego przy pomocy kwasów chromowego i siarkowego. Można również, wychodząc z czystego antracenu, stosować metodę Wohla i utleniać powietrzem w obecności tlenku wanadu, otrzymując idealną wydajność czystego antrachinonu. Można wreszcie — wychodząc z benzolu i stosując syntezę Hellera — otrzymać najpierw kwas ftalowy, a następnie stosując syntezę Friedel-Craffta — poprzez kwas o-benzoyl-benzoesowy dojść do czystego antrachinonu. Wszystkie trzy metody są technicznie racjonalne, a wybór pomiędzy niemi jest rezultatem obliczeń kalkulacyjnych. Tak więc I. G. Farbenindustrie wytwarza antrachinon zarówno metodą Wohla, jak starą metodą używając kwasu chromowego. Wydaje się to nieracjonalnem, wynika jednak z możliwości przerobienia odpadków utleniania kwasem chromowym na siarczan chromowy, stosowany w garbarstwie. Używanie metody Hellera zależy od rozporządzania dostatecznie tanim chlorkiem glinowym, mającym ogromne zastosowanie w amerykańskim przemyśle naftowym. Nic dziwnego, że w Stanach Zjednoczonych ta metoda stosowana jest prawie wyłącznie.

Fabryka barwników może prosperować jedynie wówczas, gdy idzie z postępem nauki i techniki. Każda fabryka musi więc zatrudniać licznych chemików, zajętych badaniem starych i nowych sposobów produkcji i stale probujących ulepszać używane metody, bądź w kierunku ich uproszczenie, bądź — lepszej wydajności.

Jako interesujący przykład można wskazać kwas 1.8-amidonaftolo-3.6-dwusulfonowy (kwas H), którego metody fabrykacji były i są badane w licznych zakładach przemysłowych: nigdzie dotychczas nie otrzymano wydajności możliwej teoretycznie. Trzeba się dotychczas zadowalać wydajnością stanowiącą 45% teoretycznej, lecz nie jest wykluczonem, że jakiś zdolny chemik wskaże drogę ku więcej zadowalającym wynikom.

Rozpatrzmy raz jeszcze reakcje tej metody i postawmy pytanie w którym punkcie możnaby osiągnąć poprawę? Naukowe podstawy pierwszej z kolei reakcji — sulfonowania — sięgają przedewszystkiem do świetnych badań Armstronga i Wynne, którzy opracowali następujące prawo substytucji w układzie naftalinu i kwasu siarkowego: grupy sulfonowe nie zajmują nigdy pozycyj orto, ani para, ani peri w naftalinie.

Okazało się zresztą, że wiele danych dotyczących stosunków izomerycznych, nie odpowiada prawdzie, aczkolwiek przez długie lata dane te figurowały we wszystkich podręcznikach chemicznych. Tak więc — niesłusznem jest twierdzenie Eberta i Merza (Ber. 18), jakoby przy tej reakcji tworzyła się przeważająca ilość niepożądanego kwasu 2.6. Stwierdzono, że w najlepszym wypadku tworzy się około 28% — kwasu 2.6. Przypuszczenia innych chemików, jakoby można otrzymać ponad 30% kwasu 2.6 nie mogły być nigdy potwierdzone. Faktycznie przy sulfonowaniu powstają następujące stosunki: w pierwszym okresie powstają związki 1,2; 2,3; 1,6 oraz 2,6; natomiast nie powstaje związek 1,4. Przy dalszem sulfonowaniu powstają związki 1,3,6 oraz 1,3,5,7.

Że istotnie trzeba się liczyć z naszkicowanemi wyżej stosunkami ilościowemi wynika z faktu, że przy produkcji czystych sulfochlorków tworzy się przedewszystkiem tylko 1.3.6. kwas — trój sulfonowy, a następnie tylko kwas 1.3.5.7 — czterosulfonowy, które później przerabiane są dalej. Ważne pytanie, dlaczego z tej mieszaniny nie otrzymuje się oczekiwanej ilości kwasu 1.nitro-3-6-8 naftalinotrójsulfonowego, znalazło już odpowiedź. Okazuje się bowiem, zgodnie z pracą dysertacyjną polskiego chemika Dra J. Bindlera, że przy działaniu kwasem siarkowym stężonym oraz dymiącym na naftalin, ten ostatni nie ulega wcale utlenianiu. W każdym razie nie wydziela się gaz SO_2, któryby musiałby się ukazać, gdyby silne utlenianie naftalinu było przyczyną niezadawalającej wydajności t. zw. kwasu Kocha.

Straty pochodzą z innego źródła, mianowicie są wynikiem częściowego zniszczenia jądra naftalinowego przy operacji nitrowania. Okazuje się, że czem więcej czysty jest otrzymany kwas 1.3.6.-trójsulfonowy, tem większe jest niebezpieczeństwo utlenienia. Przyczyna leży w fakcie, że czysty kwas 1.3.6-trójsulfonowy przy ochładzaniu mieszaniny sulfuracyjnej wydziela się w postaci kryształków i tym sposobem unika nitrowania, gdy tymczasem inna część kwasu 1.3.6.8 nitrotrójsulfonowego utlenia się do kwasu nitrosulfoftalowego. Jeżeli pragniemy uniknąć tej ubocznej reakcji, to musimy przedewszystkiem zapobiec krystalizacji kwasu 1.3.6. trójsulfonowego. Możemy to osiągnąć przez możliwie rychłe rozpoczęcie nitrowania, co jednakowoż wskutek zbyt wysokiej temperatury nitrowania wywołuje utlenianie się części kwasu 1.3.6. — trójsufonowego. Zauważono, że siarczan żelaza, znajdujący się zawsze w kwasie siarkowym, często obniża wydajność kwasu Kocha. Jest to prostym wynikiem faktu przyśpieszania krystalizacji przez kryształki siarczanu żelaza, co w rezultacie wywołuje niepożądany proces utleniania.

W innym znowu wypadku, mianowicie przy sulfonowaniu kwasu 1.8.-naftylamino-sulfonowego (który w pewnych warunkach daje się przeprowadzić w kwas 1.2.4.8 naftylamino-trójsulfonowy) okazuje się odwrotnie, że dymiący kwas siarkowy jest silnym środkiem utleniającym.

Chemja barwników może tylko wówczas czynić postępy, jeżeli dokonywane reakcje chemiczne są badane w sposób szczególnie dokładny. Wiele ciekawych spostrzeżeń zostało dokonanych przy bliższem badaniu reakcyj ubocznych, pozornie już dobrze znanych. Jako przykład może służyć reakcja Bohna i Schmidta, polegająca na utlenianiu antrachinonu przy pomocy dymiącego kwasu siarkowego. Schmidt był w możności dokładnego prześledzenia wszystkich etapów tej reakcji, przy pomocy estryfikacji z kwasem bornym. Schmidt zawdzięcza przypadkowi pomysł zastosowania kwasu bornego. Na stole laboratoryjnym stał przypadkowo słój z kwasem bornym i Schmidt niewiadomo z jakich powodów, dodał kwasu bornego do mieszaniny antrachinonu z oleum. Wielkie zdolności spostrzegawcze sprawiły, że zauważył skutki dodania kwasu bornego; dokładne badania pozwoliły wyjaśnić przebieg reakcji. Z tego przypadkowego odkrycia zrodziły się następnie piękne alizarynowe barwniki kwasowe, jak naprz. Saphirol Alizarynowy B i S E, które oznaczają nową epokę trwałego barwienia. Jeszcze jedno przypadkowe odkrycie zawdzięczamy Robertowi Em. Schmidtowi, mianowicie działanie związków rtęciowych na przebieg sulfonowania. Schmidt (a jednocześnie lecz niezależnie również Iljiński) odkrył że w obecności związków rtęciowych antrachinon ulega sulfuracji w pozycji 1, a nie w pozycji 2. Przypadek sprawił odkrycie w Imperial Chemical Ind. faktu tworzenia się z kwasu o-cjano-benzoesowego (i związków pokrewnych) z solami miedzi bardzo pięknych i nadzwyczaj trwałych barwników, jak naprz. Monastralblue I. C.

Podstawą odkrycia było spostrzeżenie, że przy fabrykacji imidu ftalowego z bezwodnika

kwasu ftalowego tworzy się ze związkami żelaza sól złożona (kompleks).

Również na przypadkowem spostrzeżeniu (dokonanem przez Sandmeyra, znakomitego obserwatora) polega znana obecnie doskonale reakcja dwuazowania kwasu 1.2.3-amido-naftolosulfonowego w obecności miedzi. Jaki wniosek wypływa z powyżej przytoczonych przykładów?

Można stwierdzić, że przemysł barwnikowy tylko wówczas może się stale rozwijać, jeżeli chemicy w nim zatrudnieni posiadają zarówno dostateczne naukowe wykształcenie, jak i odpowiedni zmysł obserwacji. Ponadto muszą posiadać dobre wyszkolenie i rozporządzać dobrze wyposażonem laboratorjum. Same laboratorjum, nawet bardzo kosztownie urządzone, nie wystarczy, jeżeli nie panuje w niem tradycja pracy, i jeżeli naczelne kierownictwo przedsiębiorstwa nie okazuje dostatecznego zrozumienia dla prac naukowych. Bardzo ważnym czynnikiem jest oparty na wzajemnej zaufaniu stosunek pomiędzy dyrekcją fabryki a chemikami, zajmującymi się pracą badawczą. Postęp przemysłu barwnikowego jest ściśle związany z postępami wiedzy teoretycznej. Każda zdobycz naukowa ma swe odbicie na polu przemysłu. Dwie dziedziny — praktyczna i naukowa — wzajemnie się uzupełniają i zapładniają.

Niesłusznem jest twierdzenie, jakoby wytwórczość barwników znajdowała się obecnie w pewnem bezruchu, w stanie uniemożliwiającym głębsze zmiany czy przeobrażenia. Przed paru laty G. Kränzlein w odczycie zatytułowanym: „Powstawanie, trwanie i zanikanie sztucznych barwników organicznych" zobrazował zjawianie się i znikanie różnych produktów, które rodzą się i umierają jak żyjące organizmy. Można stwierdzić, że rozmaite barwniki, które dawniej odgrywały wybitną rolę, teraz są na wymarciu. Tak naprz. alizaryna jest niewątpliwie, „kończącym się" barwnikiem; odkryte w swoim czasie przez Bohna i Schmidta polioksyantrachinony stosowane są tylko przez wyjątkowych, konserwatywnych farbiarzy (głównie w U. S. A.). Barwniki rozatrenowe, siarkowe, tioindygowe — które dawniej absorbowały w wysokim stopniu literaturę naukową, a również liczne inne do niedawna ważne — barwniki muszą obecnie ustępować pola nowym i tańszym, a często trwalszym produktom. Nikt nie jest w możności przewidzieć w jakim kierunku pójdzie dalszy rozwój przemysłu barwników.

Niewzruszona pozostaje tylko współzależność pomiędzy nauką a techniką. Stwierdzają to przykłady z najnowszych czasów. Piękny barwnik złoto - pomarańczowy, indanternowy, osiągnięty został przed laty przez chemika szwajcarskiego R. Scholla drogą skomplikowanej syntezy poprzez 2-metylo-antrachinon. Ten sam barwnik w tym samym czasie przez tego samego chemika został otrzymany z pyrenu przez zwykłą kondensację z chlorkiem benzolu. Jednakże ta druga metoda miała na razie tylko teoretyczne znaczenie, gdyż pyren wówczas praktycznie był niedostępny ze względu na swą cenę. Obecnie właśnie tę drugą metodę stosuje się przemysłowo, trzeba jednak było przejść długą drogę doświadczeń. Przedewszystkiem rozwiązano zagadnienie taniej produkcji pyrenu ze smoły z węgla kamiennego. Następnie — opracowano lepsze metody produkcji barwnika, osiągając znacznie wyższe wydajności, niż poprzednio. Ten ostatni rezultat osiągnął Kränzlein przez ulepszenie syntezy Friedel-Crafft'a, mianowicie przez zastąpienie chlorku glinowego — chlorkiem glinowo-sodowym. Wydajność wzrasta do 80%. Możliwość używania taniego pyrenu, w dowolnych ilościach, pozwala na fabrykację nowych ważnych barwników i półproduktów. Można dla przykładu wymienić produkcję kwasu 1.4.5.8 - naftalino-tetrakarbonowego z pyrenu, z bardzo dobrą wydajnością i otrzymywanie z pyrenu dwóch ważnych barwników indantrenowych: szkarłatu 2 G i brylantowo- pomarańczowego G. Wytworzenie tych barwników, jak zresztą wielu innych — byłoby niemożliwe bez ścisłego współdziałania przemysłu smołowego i przemysłu barwników. Obie te gałęzie produkcji stanowią nierozdzielną całość.

W przemyśle barwników — jak może w żadnym innym, zarówno stosowane metody pracy, jak i otrzymywane produkty ulegają ciągłej ewolucji. Niedość jest przyswoić sobie obce patenty i ogrodzić się wysokiemi cłami; wobec kalejdoskopowo zmieniających się stosunków — trzeba stałych ciągłych wysiłków kierownictwa i chemików, jeżeli dana fabryka nie ma ulec rutynie i zastojowi.

Konieczność ciągłej modernizacji i wciąż nowych wysiłków w przemyśle barwników przeniknęła do świadomości sfer chemicznych wszystkich państw przemysłowych. Podnieta do czynienia nowych wynalazków płynie z najróżniejszych dziedzin. Farbiarstwo, drukarstwo, produkcja laków i pigmentów, przemysł włókienniczy — dają wciąż nowe bodźce i wysuwają nowe problematy.

Tak więc ze zjawieniem się jedwabiu sztucznego w jego licznych odmianach, wystąpił szereg nowych zadań dla chemika zajmującego się barwnikami. Gdy dawniej stosowano tylko nieliczne naturalne i nieliczne sztuczne barwniki, to w ostatnim dwudziestopięcioleciu ubiegłego wieku obraz zmienił się całkowicie. Ukazanie się indyga syntetycznego wywołało zdumienie, a częściowo — i opór, gdyż niełatwo oswajano się z faktem zastąpienia tak starego produktu naturalnego sztucznym produktem. Jeszcze silniej uwydatniła się niechęć w stosunku do barwników, które miały zastąpić alizarynę i jej pochodne. Trzeba stwierdzić, że w tym zakresie wysiłki chemików trwały dość długo, ale w końcu wynaleziono barwniki, stale choć powoli wypierające alizarynę. Faktycznie nie posiadamy jeszcze różu, który mógłby całkowicie zastąpić piękny i bardzo trwały róż alizarynowy. Ale ciemniejsze barwienia, otrzymywane przy pomocy nowych naftoli i zasad, odpowiadają wszelkim racjonalnym wymaganiom zarówno co do odcieni, jak trwałości. W zakresie poszukiwań nowych trwałych barwników — sytuacja

ulega również ciągłym przemianom. Wypływają nowe kombinacje, które zyskują powodzenie, a zczasem — ustępują innym połączeniom, lepszym i tańszym. Częstokroć pewne specjalne potrzeby farbiarni powołują do życia wytwarzanie nowych produktów. Naprz. zjawia się wymaganie, aby barwnik nietylko był odporny w wykończonej tkaninie, na wpływ światła, mydła i t. p., lecz aby był odporny na warzenie w ługu pod ciśnieniem i na bielenie. Często zjawiają się zagadnienia gospodarcze. Naprz. czasami trzeba zbadać, czy przemysłowiec włókienniczy może płacić za barwnik tak wysokie ceny, jakie wynikają z jego wygórowanych wymagań. Wynalezienie naftolu AS i nowych kadziowych barwników antrachinowych wywołało konieczność techniczego przestawienia się fabryk barwników.

Opracowana przez Bader'a metoda „indyg. solowa" pozwala na łatwe i szybkie zastosowanie każdego barwnika kadziowego, a nowe żywe barwniki kwasowe przewyższają dawne w takim stopniu, że ich nieco wyższa cena nie stanowi przeszkody w używaniu. Nie należy jednak zapominać, że niektóre dawne barwniki są zawsze jeszcze używane w dużych ilościach; będą one zapewne stosowane w przyszłości, ale nie dają fabrykom prawie wcale zarobków.

Przemysł sztucznego jedwabiu octanowego mógł się rozwinąć na większą skalę tylko dzięki okoliczności wynalezienia przez chemików barwników farbujących ten materjał. Początkowo próbowano zmienić chemicznie jedwab octanowy w tym kierunku, aby absorbował dawne barwniki; później spostrzeżono, że lepiej uwzględnić własności nowego materjału; wysiłki chemiczne doprowadziły do opracowania licznych specjalnych barwników dla jedwabiu octanowego, które zaspokajają wszelkie potrzeby farbiarstwa.

Można stwierdzić jeszcze jedną przemianę w działalności przemysłu barwnikowego. Gdy dawniej chemikalja stosowane pomocniczo przy farbowaniu grały raczej rolę drugorzędną, to obecnie sytuacja wygląda odmiennie. Jedne z pierwszych preparatów, które głęboko przeniknęły do fabrykacji barwników, jak i do farbiarstwa, były hydrosiarczyn oraz sulfoksylan (rongalit). Trudno sobie obecnie wyobrazić technikę farbiarstwa i produkcji barwników bez tych preparatów.

Wielką rolę grają również różne pomocnicze środki ułatwiające zastosowanie barwników organicznych. Do tej grupy należą środki zwilżające, materjały zastępujące garbniki, różne środki dyspersyjne, jak naprz. znakomity Peregal, który umożliwia wyrównywanie wadliwych wyfarbowań, a nawet obciąganie z włókien barwników nierozpuszczalnych.

Wśród produktów tej grupy należy wymienić niektóre, posiadające szczególne znaczenie. Tutaj należą kwas benzylo-sulfanilowy („Solutionssalz"), kwas dwubutylo-1-naftalinosulfonowy („Nekal"), produkty siarkowania fenolów („Katanole") i różne środki zwilżające o dość skomplikowanym składzie jak Igepon, Gardinol, Sapamina, Mercerol.

Wszystkie te preparaty, jak naprz. Igepon (metylotauryna wyższych kwasów tłuszczowych) są wytwarzane przy pomocy metod ściśle naukowych. I w tym zakresie wydatne rezultaty zostały osiągnięte przez ścisłe współdziałanie nauki i techniki.

Możnaby przypuszczać, że postępy wiedzy chemicznej pozwoliły ściślej sprecyzować teorję barwników, lecz niestety — w tym kierunku spotyka nas zawód. Opracowana w początkach chemji barwników przez O. N. Witta teorja barwników dotychczas znajduje się we wszystkich podręcznikach. Witt reprezentuje teorję, według której określone grupy nienasycone, nazwane przezeń chromoformami, wprowadzone do cząsteczki, nadają jej barwność. Najwięcej znanym chromoforem jest grupa azowa (— N = N —). Cząsteczka zawierająca tylko taką grupę jest wprawdzie zabarwiona, ale zbyt słabo, aby mogła spełniać rolę barwnika. Trzeba do tej cząsteczki wprowadzić ponadto inne grupy pomocnicze, które potęgują barwność. Wśród takich grup, nazwanych auksochromowemi, najważniejsze są: OH, NH_2 i t. d. Z biegiem czasu okazało się jednak, że teorja Witta, zadowalająca przed 60-ciu laty, nie jest w stanie wyjaśnić wszystkich zjawisk barwienia. Czynione były liczne próby nowej teorji barwników, oparte między innemi na ścisłych badaniach widm absorbcyjnych. Wybitni chemicy, jak Hantzsch, Kehrmann, Kaufmann, König, Witzinger, Madelung, Gregen, Dilthey, R. Kuhn — starali się wyjaśnić istotę barwników, zarówno wychodząc z powszechnie przyjętych pojęć o wartości pierwiastków, jak tworząc specjalne koncepcje wartościowości „rozszczepionych" lub dodatkowych, jak wreszcie — przyciągając na pomoc pojęcia i metody ściśle fizyczne. Wszystkie te wysiłki i poczynania nie dały pozytywnych rezultatów i zjawia się nawet pytanie, czy takie próby i badania mają wogóle jakąkolwiek doniosłość?

Przemyślana odpowiedź na powyższe pytanie musi wypaść twierdząco. Można nawet powiedzieć, że zaniedbanie badań w tym kierunku mogłyby doprowadzić do pewnej bezpłodności przemysłu barwników. Należy przypuszczać, że nieosiągnięcie zadowalającej teorji barwników wynika z braku ściślejszej współpracy nauki i praktyki w tem zagadnieniu. Chemicy, którzy zajmowali się teorją barwników, byli przeważnie znakomitymi naukowcami, ale prawie nie byli związani z przemysłem barwników. Natomiast chemicy, zajęci w fabrykach barwników, przeważnie nie mają czasu zajmować się teorjami. Jest faktem znamiennym, że właśnie chemik, który wysunął nową teorję barwników, mianowicie E. König z Drezna, jest również wynalazcą wspaniałego barwnika astrofloksyny, która stanowi nowy interesujący związek barwny.

Z drugiej strony trzeba stwierdzić, że teorja Witta nie miała większego znaczenia dla rozwoju przemysłu barwników, a nawet w niektórych

wypadkach mogła odegrać rolę hamulca. Tak naprz. według teorji Witta — ważna w farbiarstwie indantrenowa złota żółcień G K i indantrenowe brylantowo-pomarańczowe R K i G K — nie powinny być wogóle barwnikami, gdyż nie zawierają wcale grup auksochromowych, a będąc względnie prostemi związkami chinonowemi nie powinny posiadać znaczenia jako barwniki kadziowe.

Stosunki w omawianej dziedzinie układają się podobnie jak w zespole teoretycznej i praktycznej fizyki, gdzie raz teorja, raz znowu praktyka wyprzedza swą epokę. Jeżeli dzisiaj teoretyczna chemja nie jest w możności wyjaśnić pewnych zjawisk zachodzących w praktyce, to nie należy wnioskować o zupełnej zbyteczności konstrukcyj teoretycznych. Należy raczej podwoić wysiłki, które obecnie wydają się bezcelowe i bezowocne, które jednak niewątpliwie w swoim czasie przyniosą obfite plony. Już dzisiaj można stwierdzić, że niektóre teoretyczne przesłanki, zaczerpnięte z chemji nieorganicznej, mają poważne znaczenie dla praktycznych poczynań przemysłu barwnikowego. Technicznie doniosłe barwniki neolanowe (Ciba) — z punktu widzenia teorji budowy opierają się na poglądach A. Wernera. Stanowią one sole złożone (kompleksy), niezrozumiałe bez pomysłów Wernera. W ostatnich czasach firma angielska Imperial Chemicals wynalazła barwnik błękit monastralowy, którego budowa byłaby trudna do zrozumienia i sformułowania bez teorji Wernera. Barwnik był jednak wynaleziony dzięki przypadkowi i zasługa technicznego spożytkowania tego przypadkowego spostrzeżenia należy się praktycznie pracującemu chemikowi. Trudno rozstrzygnąć, kto miał większą zasługę dla dokonania wynalazku: teoretyk A. Werner czy chemik Zakładów Imperial Chemicals?

Współdziałanie wiedzy praktycznej i naukowej w dziedzinie produkcji barwników zatacza coraz szersze kręgi. W latach ostatnich zastosowano w tej dziedzinie również metody fizyki praktycznej. Tak naprz. przy pomocy spektroskopu i promieni X przeprowadza się badania budowy i własności barwników.

Jeszcze pod innym względem można stwierdzić przemiany przemysłu barwnikowego. Przed wojną przemysł barwników istniał właściwie tylko w Niemczech i Szwajcarji, obok niewielkiego przemysłu brytyjskiego. Dzisiaj przemysł barwników, pod wpływem prądów nacjonalistycznych, powstał w wielu krajach. Ale łatwo stwierdzić, że nie wystarcza inwestować wielkie środki w budynki fabryczne i laboratoryjne oraz ochraniać swą produkcję wysokiemi barjerami celnemi, aby stworzyć żywotny i postępowy przemysł barwników. Okazuje się, że przemysł barwnikowy niemiecki i szwajcarski nadal mają rolę przodującą w świecie, pomimo wszelkich ceł i kontyngentów. Jedynie przemysł angielski zdobył się na twórcze poczynania, jak o tem świadczą wynalazki pięknych barwników: zieleni kaledońskiej i błękitu monastrolowego. Natomiast Stany Zjednoczone A. P., pomimo olbrzymich nakładów pieniężnych, mogą dotychczas tylko kopjować i naśladować obce wzory barwników.

Również i w politechnikach należy się wystrzegać poglądów, że przy pomocy pieniędzy można wszystko osiągnąć. Często okazuje się, że skromnemi środkami, ale wielkim duchowym wysiłkiem, można osiągnąć więcej, niż używając kosztownych aparatów i luksusowych urządzeń. Często wydaje się nawet, że pieniądz zabija ducha.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego" bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej — Dyrektor Związku Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI   Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.